

25.6.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月27日

出願番号  
Application Number: 特願2003-185078  
[ST. 10/C]: [JP2003-185078]

出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

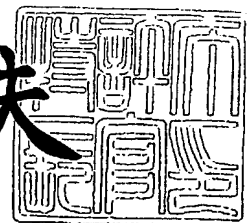
REC'D 15 JUL 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3052809

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030843

【提出日】 平成15年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 69/017  
C07C 68/00

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

【氏名】 三宅 信寿

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

【氏名】 大西 一広

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族炭酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族炭酸エステルの製造方法であって、下記の工程（1）から工程（4）を含むことを特徴とする芳香族炭酸エステルの製造方法。

工程（1）：金属－酸素－炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素とを反応させて炭酸ジアルキルを含有する反応混合物を得る工程、

工程（2）：該反応混合物から該炭酸ジアルキルを分離して残留液を得る工程、

工程（3）：該残留液をアルコールと反応させて、少なくとも 1 種の、金属－酸素－炭素結合を有する有機金属化合物と水を形成し、該水を反応系から除去する工程、

工程（4）：工程（2）で分離された炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族炭酸エステルを得る工程、

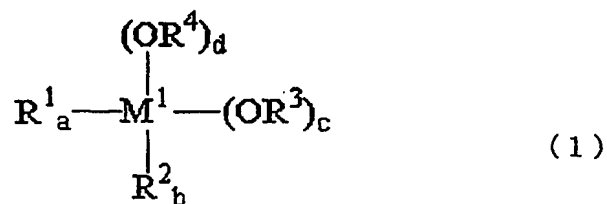
【請求項 2】 工程（3）がアルコールと反応させて、少なくとも 1 種の、金属－酸素－炭素結合を有する有機金属化合物と水を形成し、該水を反応系から除去して該有機金属化合物を回収する工程であることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 3】 工程（1）における有機金属化合物の使用量が、二酸化炭素に対する化学量論量の  $1/200 \sim 1$  倍の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 4】 工程（1）の金属－酸素－炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素との反応を  $20^{\circ}\text{C}$  以上でおこなうことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

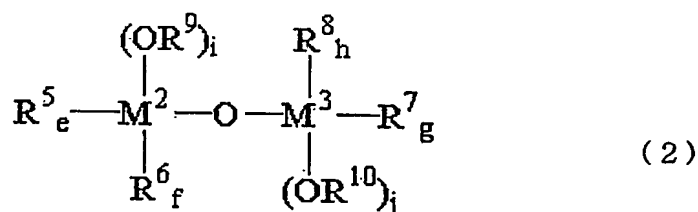
【請求項 5】 工程（1）で用いる該有機金属化合物が、下記式（1）で表される有機金属化合物及び下記式（2）で表される有機金属化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を包含することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

## 【化1】



(式中、 $\text{M}^1$  は、ケイ素を除く周期律表第4族と第14族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～12のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数6～19のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数1～14のアルキルと炭素数5～14のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数7～20のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数6～20のアリール基を表し、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～12のアルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数6～19のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数1～14のアルキルと炭素数5～14のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数7～20のアラルキル基を表し、 $a$  及び  $b$  は各々0～2の整数であり、 $a+b=0\sim 2$ 、 $c$  及び  $d$  は各々0～4の整数であり、 $a+b+c+d=4$  である。)

## 【化2】



(式中、 $\text{M}^2$  及び  $\text{M}^3$  は各々独立に、ケイ素を除く周期律表第4族と第14族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～12の

シクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数 6 ～ 19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 14 のアルキルと炭素数 5 ～ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数 6 ～ 19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 14 のアルキルと炭素数 5 ～ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を表し、そして、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  は各々独立に 0 ～ 2 の整数であり、 $e + f = 0 \sim 2$ 、 $g + h = 0 \sim 2$ 、 $i$  及び  $j$  は各々独立に 1 ～ 3 の整数であり、 $e + f + i = 3$ 、 $g + h + j = 3$  である。)

【請求項 6】 工程 (2) の炭酸ジアルキルの分離を、蒸留、抽出及び濾過よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の分離方法によって行うことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 7】 工程 (3) の水の除去を、膜分離法によって行うことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 8】 膜分離がパーバレーションであることを特徴とする請求項 7 に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 9】 工程 (3) の水の除去を、蒸留法によって行うことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 10】 工程 (3) で用いるアルコールが、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を有するアルキルアルコール、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルコール、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基を有するアルケニルアルコール、及び無置換又は置換された炭素数 6 ～ 19 のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 14 のアルキルと炭素数 5 ～ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を有するアラルキルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコールであることを特徴とする請求項 1 ～ 9

のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 11】 工程 (3) で用いるアルコールが水よりも沸点が高いことを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 12】 工程 (3) で用いる該アルコールが、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール及び直鎖状または分岐状の炭素数 5～12 のアルキル基を有するアルキルアルコール、並びに直鎖状または分岐状の炭素数 4～12 のアルケニル基を有するアルケニルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 13】 式 (1) の R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> 及び式 (2) の R<sup>9</sup> と R<sup>10</sup> が各々独立に、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 5～12 のアルキル基、または分岐状の炭素数 4～12 のアルケニル基を表すことを特徴とする請求項 5 に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 14】 工程 (1) において、有機金属化合物を、単量体、オリゴマー、ポリマー及び会合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の形態で用いることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 15】 式 (1) の M<sup>1</sup> 及び式 (2) の M<sup>2</sup> と M<sup>3</sup> がスズ原子を表すことを特徴とする請求項 5 又は 13 に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 16】 工程 (3) 終了後、工程 (3) で得られた反応液を用いて工程 (1) を行い、工程 (1) から工程 (3) を連続して 1 回以上繰り返すことを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 17】 工程 (1) で用いる有機金属化合物が、有機スズオキシドとアルコールから製造される化合物であることを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 18】 工程 (4) で用いる芳香族ヒドロキシ化合物の使用量が、工程 (4) で使用される炭酸ジアルキルに対する化学量論量の 1～10000 倍

の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 19】 工程 (4) の反応温度が 50℃以上 350℃以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 20】 工程 (4) の反応において炭酸エステル交換反応触媒を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

【請求項 21】 芳香族ヒドロキシ化合物が下記式 (3) で表される群の中から選ばれる少なくとも一つの芳香族ヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。



(式中、Ar は炭素数 5 ～ 30 の芳香族基を表す。)

【請求項 22】 芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、二酸化炭素を用いる芳香族炭酸エステルの製造法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

芳香族炭酸エステルは、ポリカーボネート原料、イソシアナート原料、医薬原料などのカルボニル源として広く使われており、安価な製造法が望まれてきた。

従来の芳香族炭酸エステルの製造方法としては、ホスゲンを経由して芳香族ヒドロキシ化合物と反応させる方法が挙げられる。この方法は、極めて有害で、腐食性の高いホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵等の取り扱いに細心の注意が必要であり、製造設備の維持管理及び安全性の確保のため多大なコストがかかっていた。更に、この方法では、腐食性の高い塩酸を大量に発生す

ることから、廃棄物処理等の問題もあった。そのために、ホスゲンを使用しない方法が開発されてきた。例えば、カルボニルソースとして一酸化炭素を用い、酸素と芳香族ヒドロキシ化合物とから芳香族炭酸エステルの製造方法を製造する酸化カルボニル化法が提案されている。しかし、この方法であっても、一酸化炭素は猛毒であり、輸送、取り扱いには細心の注意と安全に製造するために製造設備の維持管理に多大なコストが必要である。さらに触媒として高価なパラジウムを使用し、触媒の回収も困難であって、非常に高価で複雑なプロセスとなり、工業化レベルには至っていない。

#### 【0003】

上記以外の例では、尿素をカルボニル化源として用い、アルコールと反応させて炭酸ジアルキルを得、次いで炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族炭酸エステルを得る方法も提案されている。この方法は、毒性の低い尿素を原料とする点では改良された方法であるが、尿素とアルコールから炭酸ジアルキルへの反応では、アロハン酸エステルの副生が避けられず、炭酸エステルの選択率は低く、プロセスは高コスト構造となり、更に副生物の処理設備等を必要とするため複雑な製造工程となるために、工業化には至っていない。

#### 【0004】

上記以外の方法としては、二酸化炭素をカルボニルソースとして用い、二酸化炭素とエチレンオキシドなどと反応させて環状炭酸エステルを得、次いで環状炭酸エステルとアルコールとを反応させて炭酸ジアルキルを得、更に得られたジアルキル炭酸エステルを芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて芳香族炭酸エステルを得る方法（例えば特許文献1参照）が提案されている。この方法は低毒性で安価な二酸化炭素を使用する点では優れているが、二酸化炭素の反応性が低いために、反応性の高いエチレンオキシドと反応させて環状炭酸エステルをまず得る必要がある。この環状炭酸エステルと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族炭酸エステルを得る工業的方法は知られておらず、炭酸ジアルキルを経由する必要がある。従って、製造プロセスは非常に長く複雑で高価である。原料のエチレンオキシドの製造をも含めれば、一層高価なプロセスとなる。原料としてエチレンオキシドと二酸化炭素と芳香族ヒドロキシ化合物を使用することから、生成物は炭酸ジ



アリールと理論量では当モルのエチレングリコールが得られる。即ち、炭酸ジアリールとエチレングリコールの併産プロセスとなり、相互の市場の影響を受けるが、それぞれの生産量を調整できない課題がある。

#### 【0005】

二酸化炭素をカルボニルソースとして用いて炭酸エステルを生成した例（特許文献2、3、4参照）はあるが、該例では、有機脱水剤や無機脱水剤を使用して平衡をずらして炭酸ジアルキルを得ている。これら有機脱水剤を使用した場合には、脱水反応に伴って変性する大量の有機脱水剤からの副生物の処理及び再生をおこなわなければならないが、その再生や変性物処理のプロセスをも考慮すれば、困難な脱水反応、複雑な分離工程を必要とし、高コストとなるため、工業化プロセスには至っていない。また、無機脱水剤を使用した場合も同様に、水を吸収した無機脱水剤の再生には多大なエネルギーを必要とすることは当該技術者の常識であり、その結果、安価な炭酸エステルを提供できず、工業化プロセスとして採用されていないのが現状である。

このように、安価で毒性の低い二酸化炭素をカルボニルソースとして用いた場合には、併産物、脱水剤由来の副生物の発生や脱水剤の処理等の問題が残されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平9-40616号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-247519号公報

##### 【特許文献3】

独国特許第4310109号明細書

##### 【特許文献4】

特開2001-31629号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低毒性の二酸化炭素をカルボニルソースとして用い、大量の

併産物や副生物を発生させず、工業的に芳香族炭酸エステルを製造する方法、更には連続して芳香族炭酸エステルを製造する方法を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、有機金属化合物及び二酸化炭素を使用し、必要に応じて、さらにアルコールを使用して、これらを反応させて炭酸ジアルキルを製造した後、主に該炭酸ジアルキルを含む成分を反応系から分離し、残った主に金属化合物を含む残留物をアルコールと反応させて、その際に生成する水を蒸留等の方法によって除去することで、有機金属化合物が再生されることを見だし、一方、分離された炭酸ジアルキルは芳香族ヒドロキシ化合物とエステル交換反応させて芳香族炭酸エステルを得ることが可能であることから、実質的に二酸化炭素と芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族炭酸エステルと水のみを生成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1] 芳香族炭酸エステルの製造方法であって、下記の工程(1)から工程(5)を含むことを特徴とする芳香族炭酸エステルの製造方法、

工程(1): 金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素とを反応させて炭酸ジアルキルを含有する反応混合物を得る工程、

工程(2): 該反応混合物から該炭酸ジアルキルを分離して残留液を得る工程、

工程(3): 該残留液をアルコールと反応させて、少なくとも1種の、金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と水を形成し、該水を反応系から除去する工程、

工程(4): 工程(2)で分離された炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族炭酸エステルを得る工程、

#### 【0010】

[2] 工程(3)がアルコールと反応させて、少なくとも1種の、金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と水を形成し、該水を反応系から除去し

て該有機金属化合物を回収する工程であることを特徴とする [1] 記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

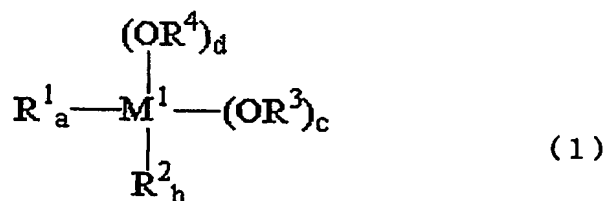
[3] 工程 (1) における有機金属化合物の使用量が、二酸化炭素に対する化学量論量の  $1/200 \sim 1$  倍の範囲であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[4] 工程 (1) の金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素との反応を  $20^{\circ}\text{C}$  以上でおこなうことを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[5] 工程 (1) で用いる該有機金属化合物が、下記式 (1) で表される有機金属化合物及び下記式 (2) で表される有機金属化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を包含することを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

【0011】

【化3】



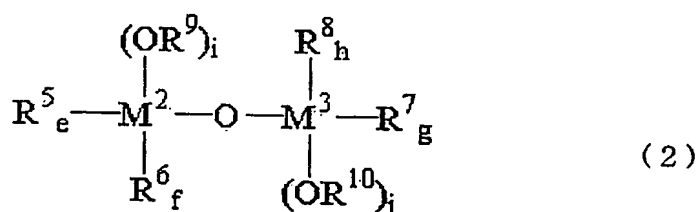
【0012】

(式中、 $\text{M}^1$  は、ケイ素を除く周期律表第 4 族と第 14 族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数 6 ~ 19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 14 のアルキルと炭素数 5 ~ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 12 の

アルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基を表し、 $a$  及び  $b$  は各々 0～2 の整数であり、 $a+b=0\sim 2$ 、 $c$  及び  $d$  は各々 0～4 の整数であり、 $a+b+c+d=4$  である。)

【0013】

【化 4】



【0014】

(式中、 $\text{M}^2$  及び  $\text{M}^3$  は各々独立に、ケイ素を除く周期律表第 4 族と第 14 族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～12 のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $\text{R}^9$  及び  $\text{R}^{10}$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～12 のアルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基を表し、そして、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  は各々独立に 0～2 の整数であり、 $e+f=0\sim 2$ 、 $g+h=0\sim 2$ 、 $i$  及び  $j$  は各々独立に 1～3 の整数であり、 $e+f+i=3$ 、 $g+h+j=3$  である。)

【0015】

[6] 工程(2)の炭酸ジアルキルの分離を、蒸留、抽出及び濾過よりなる群から選ばれる少なくとも1種の分離方法によって行うことを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[7] 工程(3)の水の除去を、膜分離法によって行うことを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[8] 膜分離がパーバレーションであることを特徴とする[7]に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[9] 工程(3)の水の除去を、蒸留法によって行うことを特徴とする[1]～[6]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

#### 【0016】

[10] 工程(3)で用いるアルコールが、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基を有するアルキルアルコール、炭素数5～12のシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルコール、直鎖状または分岐状の炭素数2～12のアルケニル基を有するアルケニルアルコール、及び無置換又は置換された炭素数6～19のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数1～14のアルキルと炭素数5～14のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数7～20のアラルキル基を有するアラルキルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコールであることを特徴とする[1]～[9]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

#### 【0017】

[11] 工程(3)で用いるアルコールが水よりも沸点が高いことを特徴とする[1]～[10]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[12] 工程(3)で用いる該アルコールが、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール及び直鎖状または分岐状の炭素数5～12のアルキル基を有するアルキルアルコール、並びに直鎖状または分岐状の炭素数4～12のアルケニル基を有するアルケニルアルコールよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする[11]に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[13] 式(1)のR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>及び式(2)のR<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>が各々独立に、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数5～12の

アルキル基、または分岐状の炭素数4～12のアルケニル基を表すことを特徴とする[5]に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

【0018】

[14] 工程(1)において、有機金属化合物を、単量体、オリゴマー、ポリマー及び会合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の形態で用いることを特徴とする[1]～[13]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[15] 式(1)の $M^1$ 及び式(2)の $M^2$ と $M^3$ がスズ原子を表すことを特徴とする[5]又は[13]に記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[16] 工程(3)終了後、工程(3)で得られた反応液を用いて工程(1)を行い、工程(1)から工程(3)を連続して1回以上繰り返すことを特徴とする[1]～[15]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[17] 工程(1)で用いる有機金属化合物が、有機スズオキシサイドとアルコールから製造される化合物であることを特徴とする[1]～[16]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

【0019】

[18] 工程(4)で用いる芳香族ヒドロキシ化合物の使用量が、工程(4)で使用される炭酸ジアルキルに対する化学量論量の1～10000倍の範囲であることを特徴とする[1]～[17]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[19] 工程(4)の反応温度が50℃以上350℃以下であることを特徴とする[1]～[18]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[20] 工程(4)の反応において炭酸エステル交換反応触媒を用いることを特徴とする[1]～[19]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、

[21] 芳香族ヒドロキシ化合物が下記式(3)で表される群のなかから選ばれる少なくとも一つの芳香族ヒドロキシ化合物であることを特徴とする[1]～[20]のいずれかに記載の芳香族炭酸エステルの製造方法、



(式中、Ar は炭素数 5 ～ 30 の芳香族基を表す。)

〔22〕 芳香族ヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする〔1〕～〔21〕のいずれかに記載の炭酸ジアリールの製造方法、である。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

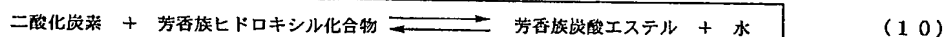
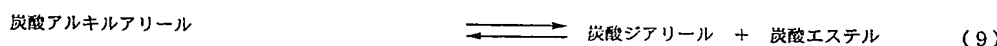
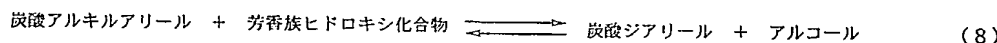
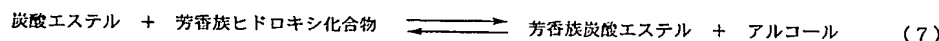
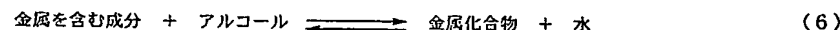
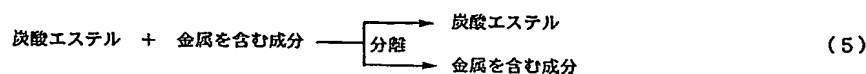
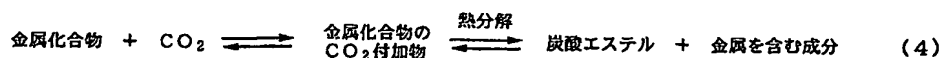
本発明の特徴は、特定の有機金属化合物、二酸化炭素及び、必要に応じてアルコールとを反応させて炭酸ジアルキルを合成し、次に、炭酸ジアルキルを分離した後、残った主に金属を含む成分とアルコールとを反応させて上記の特定の有機金属化合物を合成し、その際に発生する水を蒸留等の方法によって除去し、一方で主に炭酸ジアルキルを含む成分を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて芳香族炭酸エステルを得ることである。

#### 【0021】

即ち、本発明の工程(1)では、下式(4)のように、金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素から得られる有機金属化合物のCO<sub>2</sub>付加体の熱分解から炭酸ジアルキルを得、工程(2)では、下式(5)のように炭酸ジアルキルを分離して金属を含む残留液を得る。工程(3)では下式(6)のように金属を含む残留液とアルコールを反応させて該有機金属化合物を再生し、工程(4)では、下式(7)のように炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて芳香族炭酸エステルを得る。芳香族炭酸エステルは、炭酸アルキルアリールが有利に得られるが、更に下式(8)に従って炭酸アリールになる場合もあり、また下式(9)のように反応液中で炭酸アルキルアリールが不均化して炭酸ジアリールになる場合もある。本発明の方法は、下式(10)のように、原料として二酸化炭素と芳香族ヒドロキシ化合物を用いて、生成物として芳香族炭酸エステルと水を取り出すものである。

#### 【0022】

## 【化5】



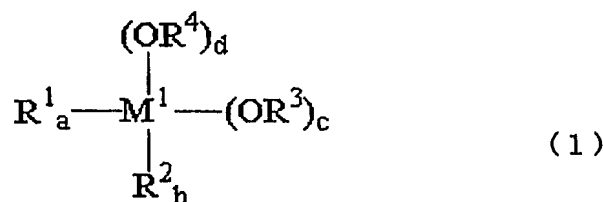
## 【0023】

本発明の炭酸ジアルキルの製造方法、及び炭酸エステルと金属を含む化合物の分離は先に出願したPCT/JP02/13809に記載の方法が使用できる。

本発明の方法の工程(1)で用いる金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物の例としては、例えば、アルコキシ基を有する有機金属化合物を挙げることができる。工程(1)で用いる該有機金属化合物は、下記式(1)で表される有機金属化合物及び下記式(2)で表される有機金属化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を包含することが好ましい。

## 【0024】

## 【化6】



## 【0025】

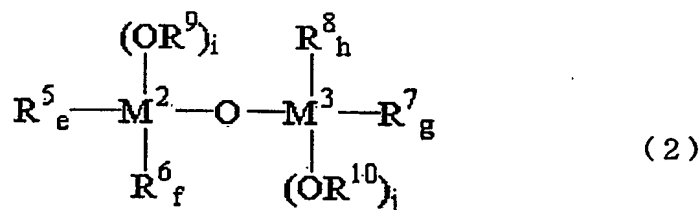
(式中、 $\text{M}^1$ は、ケイ素を除く周期律表第4族と第14族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭



素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～12 のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～12 のアルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基を表し、そして  $a$  及び  $b$  は各々 0～2 の整数であり、 $a+b=0\sim 2$ 、 $c$  及び  $d$  は各々 0～4 の整数であり、 $a+b+c+d=4$  である。)

【0026】

【化 7】



【0027】

(式中、 $M^2$  及び  $M^3$  は各々独立に、ケイ素を除く周期律表第 4 族と第 14 族の元素よりなる群から選ばれる金属原子を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2～12 のアルケニル基、無置換又は置換された炭素数 6～19 のアリール及び直鎖状または分岐状の炭素数 1～14 のアルキルと炭素数 5～14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7～20 のアラルキル基、又は無置換又は置換された炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は各々独立に、直鎖状または分岐状の炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、直鎖

状または分岐状の炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、又は無置換又は置換された炭素数 6 ～ 19 のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 14 のアルキルと炭素数 5 ～ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を表し、そして、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  は各々独立に 0 ～ 2 の整数であり、 $e + f = 0 \sim 2$ 、 $g + h = 0 \sim 2$ 、 $i$  及び  $j$  は各々独立に 1 ～ 3 の整数であり、 $e + f + i = 3$ 、 $g + h + j = 3$  である。)

#### 【0028】

本発明でいう周期律表とは国際純正及び応用化学連合無機化学命名法 (1989 年) で定められた周期律表である。

これら有機金属化合物は単量体であっても、オリゴマー、ポリマー、または会合体であってもよい。

本発明に用いられる有機金属化合物において、式 (1) の  $M^1$  及び式 (2) の  $M^2$ 、 $M^3$  は、ケイ素を除く周期律表第 4 族と第 14 族の元素よりなる群から選ばれる金属原子であり、中でも、チタン、スズ及びジルコニアが好ましい。アルコールへの溶解性やアルコールとの反応性を考慮すれば、スズがより好ましい。

#### 【0029】

本発明に用いられる式 (1) の有機金属化合物の  $R^1$  と  $R^2$ 、及び式 (2) の有機金属化合物の  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  の例としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ so-プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ so-ブチル、2-ブテニル、ペンチル、ヘキシル、シクロブテニル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基や炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、ベンジル、フェニルエチル等の炭素数 7 から 20 のアラルキル基、フェニル、トリル、ナフチル等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基が挙げられる。好ましくは、低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。以上に示した炭素数以上のものも使用することができるが、流動性が悪くなったり、生産性を損なったりする場合がある。

#### 【0030】

式 (1) の有機金属化合物の  $R^3$  と  $R^4$ 、及び式 (2) の有機金属化合物の  $R$

9とR10の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i s o-プロピル、n-ブチル、i s o-ブチル、2-ブテニル、ペンチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、メトキシエチル、エトキシメチル等の炭素数1~12のアルキル基や炭素数5~12のシクロアルキル基、ベンジル、フェニルエチル等の炭素数7~20のアラルキル基が挙げられる。

### 【0031】

式(1)で示される有機金属化合物の例としては、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラプロピルオキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラペンチルオキシスズ、テトラヘキシルオキシスズ、テトラ-2-エチル-1-ヘキシルオキシスズ、ジ-メトキシ-ジエトキシスズ、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロピルオキシチタン、テトラ-イソ-プロピルオキシチタン、テトラ-2-エチル-1-ヘキシルオキシチタン、ジメチルスズ-ジ-メトキシド、ジメチルスズ-ジ-エトキシド、ジメチルスズ-メトキシド- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジメチルスズ-ジ-プロポキシド、ジメチルスズ-ジ-ブトキシド、ジメチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ブトキシド)、ジメチルスズ-ジ-ペンチルオキシド、ジメチルスズ-ジ-ヘキシルオキシド、ジメチルスズ-ジ-シクロヘキシルオキシド、ジメチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジメチルスズ-ジ-プロペニルオキシド、ジメチルスズ-ジ-ベンジルオキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-メトキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-エトキシド、メチル-ブチルスズ-メトキシド- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、メチル-ブチルスズ-ジ-プロポキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-ブトキシド、メチル-ブチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ブトキシド)、メチル-ブチルスズ-ジ-ペンチルオキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-ヘキシルオキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-シクロヘキシルオキシド、メチル-ブチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、メチル-ブチルスズ-ジ-プロペニルオキシド、メチル-ブチルスズ-ジ-ベンジルオキシド、メチル- (2-エチル-1-ヘキシル) スズ-ジ-メトキシド、メチル- (2-エチル-1-ヘキシル) スズ-ジ-エトキシド、メ

チルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズーメトキシドー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージプロポキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージブトキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージー (2-エチルー1-ブトキシド)、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーペンチルオキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーヘキシルオキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーシクロヘキシルオキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージープロペニルオキシド、メチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーベンジルオキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーメトキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーエトキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズーメトキシドー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージプロポキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージブトキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージー (2-エチルー1-ブトキシド)、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーペンチルオキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーヘキシルオキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーシクロヘキシルオキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージープロペニルオキシド、ブチルー (2-エチルー1-ヘキシル) スズージーベンジルオキシド、ジ-*n*-ブチルスズージーメトキシド、ジ-*n*-ブチルスズージーエトキシド、ジ-*n*-ブチルスズーメトキシドー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、ジ-*n*-ブチルスズージプロポキシド、ジ-*n*-ブチルスズージブトキシド、ジ-*n*-ブチルスズージー (2-エチルー1-ブトキシド)、ジ-*n*-ブチルスズージーペンチルオキシド、ジ-*n*-ブチルスズージーヘキシルオキシド、ジ-*n*-ブチルスズージーシクロヘキシルオキシド、ジ-*n*-ブチルスズージー (2-エチルー1-ヘキシルオキシド)、ジ-*n*-ブチルスズージープロペニルオキシド、ジ-*n*-ブチルスズージーベンジルオキシド、ジ-*t*-ブチルスズージ-*n*-

トキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-エトキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-メトキシド- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-プロポキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-ブトキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ブトキシド)、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-ペンチルオキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-ヘキシルオキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-シクロヘキシルオキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-プロペニルオキシド、ジ-*t*-ブチルスズ-ジ-ベンジルオキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-メトキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-エトキシド、ジ-フェニルスズ-メトキシド- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジ-フェニルスズ-ジ-プロポキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-ブトキシド、ジ-フェニルスズ-ジ- (2-エチル-1-ブトキシド)、ジ-フェニルスズ-ジ-ペンチルオキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-ヘキシルオキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-シクロヘキシルオキシド、ジ-フェニルスズ-ジ- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジ-フェニルスズ-ジ-プロペニルオキシド、ジ-フェニルスズ-ジ-ベンジルオキシド等が挙げられる。

### 【0032】

式(2)で示される有機金属化合物の例としては、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-メトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1- (メトキシ) -3- (2-エチル-1-ヘキシルオキシ) -ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-エトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-プロピルオキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ブトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ペンチルオキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-ヘキシル-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ- (2-エチル-1-ヘキシルオキシ) -ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ- (2-エチル-1-ブトキシ) -ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ-シクロヘキシルオキシ-ジ-スタン

オキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-メトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1-(メトキシ)-3-(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-エトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-プロピルオキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ブトキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ペンチルオキシ-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-ヘキシル-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-(2-エチル-1-ブトキシ)-ジ-スタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ-シクロヘキシルオキシ-ジ-スタンオキサンのようなアルコキシジスタンオキサン、アラルキルオキシジスタンオキサン等が挙げられる。

### 【0033】

これらの有機金属化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよいし、他の有機金属化合物を加えてもよい。これらの有機金属化合物は市販されているものを使用してもよく、公知の方法（例えば、オランダ国特許6612421号に記載の方法）によって、ジブチル酸化スズと炭素数4以上のアルコールと共沸溶媒とを反応させた後、蒸留成分として式(1)で示される有機金属化合物を得て使用してもよい。該方法によれば、炭素数4より小さいアルコキシ基を有する有機金属化合物を得るためには該方法は適用できず、二塩化ジブチルスズとナトリウムアルコラートから得ると記載されている。先に出願したPCT/JPO2/13809に記載の方法によって、金属酸化物とアルコールから合成された式(1)で示される有機金属化合物や式(2)で示される有機金属化合物を使用してもよい。本方法によれば炭素数3以下の、例えばメトキシ基を有する有機金属化合物を得ることができる。例えば、メトキシ基を有する有機金属化合物を得るには、ジブチル酸化スズとメタノールとヘキサンから得ることができる。この場合、メタノール-ヘキサンが最低共沸となることが知られているが、驚くべ

きことに有機金属化合物を得られることを見いだすにいたり、水よりも沸点の低いアルコールからも有機金属化合物を得る方法を開発するにいたった。水よりも沸点の低いアルコールとジブチル酸化スズから得られる有機金属化合物は式(2)で表される成分が主となる場合が多いが、式(1)で示される有機金属化合物を多量に得たい場合には、得られた反応物を蒸留することによって、蒸留成分として式(1)で示される有機金属化合物を得ることもできる。

#### 【0034】

式(1)の有機金属化合物および式(2)の有機金属化合物の分析方法は $^{119}\text{Sn}$ -NMRによる方法が知られている(例えば、米国特許第5,545,600号明細書)。ただし、式(1)の有機金属化合物に相当する構造の $^{119}\text{Sn}$ -NMRのシフト値は、サンプル中での式(1)の有機金属化合物の濃度やアルコールの存在などによって大きく変化するので $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを併用して決定することが好ましい。

#### 【0035】

工程(1)は、金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物と二酸化炭素が反応した化合物の熱分解反応を利用して炭酸ジアルキルを得る工程である。

工程(1)では、金属アルコキシドと二酸化炭素から炭酸ジアルキルを得る工程であるので、アルコールの使用は任意であるが、アルコールを加えた方が、高い収率で炭酸ジアルキルを得ることができる場合がある。これは工程(1)でおこなう反応の逆反応が存在するためであって、アルコールを加えることによって、逆反応を抑制できるからである。アルコールに含まれる水分は、得られる炭酸ジアルキルの収量を悪化させたため、反応液中のアルコール中に含まれる水分が、金属化合物の金属原子の量に対して、化学量論量で、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.01以下にする。アルコールを用いる場合は、式(1)の有機金属化合物及び式(2)の有機金属化合物の少なくとも1種を合成する際にアルコールを使用し、発生する水を蒸留によって除去すると共に、アルコールを一部残して蒸留を停止すると、残ったアルコールを工程(1)で使用するアルコールの少なくとも一部として使用できる。

工程(1)の反応温度は、通常、室温(20℃)～300℃であり、反応をは

やく完結させる場合には、好ましくは80～200℃で、10分～500時間の範囲でおこなう。

### 【0036】

工程(1)で用いる二酸化炭素は、工程(1)で使用される金属-酸素-炭素結合を有する有機金属化合物に対して、化学量論比で1から200の範囲で反応させてよい。大過剰の二酸化炭素の存在は、平衡を更にすすませて遊離水の発生をひきおこすので、好ましい範囲は1から50の範囲である。別の観点では、二酸化炭素の量が多くなれば、高压反応となり、耐圧性の高いリアクター構造が必要であり、また工程(1)終了後に二酸化炭素をパージする際に多くの二酸化炭素をロスするために、1から20の範囲が更に好ましい。言い換えれば、工程(1)における化学量論量の $1/200 \sim 1$ 倍の範囲でよく、 $1/50 \sim 1$ 倍の範囲であることが好ましく、 $1/20 \sim 1$ 倍の範囲であることが更に好ましい。室温(20℃)以上で反応させる場合には、アルコールへの二酸化炭素の溶解度が制限されるため、反応が著しく遅くなる場合がある。したがって、工程(1)の反応圧力は、常圧から200 MPa、好ましくは常圧から100 MPaとし、必要により、二酸化炭素を充填しながら反応をおこなう。二酸化炭素の充填は断続的に充填しても、連続的に充填してもよい。

反応液を分析し、所望の炭酸ジアルキルが得られれば工程(1)を終了し、例えば、金属化合物の金属原子の量に対して化学量論比で10%以上の炭酸ジアルキルが得られれば、常圧に戻して反応液を取り出してもよいし、反応液をリアクターから直接抜き出してもよい。

### 【0037】

本発明の方法においては、工程(3)においてもアルコールを使用する。これらのアルコールを以下、工程(3)で使用するアルコールを第1のアルコール、工程(1)で使用するアルコールを第2のアルコールという。第2のアルコールとしては、第1のアルコールと同じアルコールを使用してもよいし、異なるアルコールを使用してもよい。これらのアルコールの例としては、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基を有するアルキルアルコール、炭素数5～12のシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルコール、直鎖状または分岐状の



炭素数2～12のアルケニル基を有するアルケニルアルコール、及び無置換または置換された炭素数6～19のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数1～14のアルキルと炭素数5～14のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数7～20のアラルキル基を有するアラルキルアルコールなどが挙げられる。これらのアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、i s o-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール（各異性体）、ヘキサノール（各異性体）、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナノール（各異性体）、デカノール（各異性体）、ウンデカノール（各異性体）、ヘキセノール（各異性体）、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノール等の炭素数1から12の脂肪族アルコールや炭素数5から12の脂環式アルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等のアラルキルアルコールが挙げられる。多価アルコールも使用できる。多価アルコールの例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、シクロヘキサジオール、シクロペンタンジオール等の炭素数1から12の脂肪族多価アルコールや炭素数5から12の脂環式多価アルコール等、ベンゼンジメタノール等のアラルキルアルコール等が挙げられる。

#### 【0038】

これらアルキルアルコール、シクロアルキルアルコール、アルケニルアルコール、アラルキルアルコールの各々が水よりも沸点が高いアルコールが、工程（3）で有機金属化合物の再生の際に、容易に蒸留などの方法で水を留去できるために好ましい。使用するアルコールがアルキルアルコールの場合は、n-ブチルアルコール、i s o-ブチルアルコール及び直鎖状または分岐状の炭素数5～12のアルキル基を有するアルキルアルコールが好ましく、アルケニルアルコールの場合は直鎖状または分岐状の炭素数4～12のアルケニル基を有するアルキルアルコールであることが好ましい。

#### 【0039】

好ましいアルコールの具体例としては、i s o-ブタノール、ペンタノール（各異性体）、ヘキサノール（各異性体）、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナ

ノール（各異性体）、デカノール（各異性体）、ウンデカノール（各異性体）、ドデカノール（各異性体）、ヘキセノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノールなどが挙げられる。

#### 【0040】

工程（1）において、他の成分が共存していてもよい。有効に用いられる他の成分としては、反応系内で脱水剤として機能する成分が挙げられる。添加することによって、工程（1）の反応系を非水系の状態に保てるからである。脱水剤として、公知の有機脱水剤を使用することができる。脱水剤の例としては、アセタール化合物、オルト酢酸トリメチル等のオルトエステル等が挙げられる。この他、ジシクロヘキシルカルボジイミドのような有機脱水剤も使用できる。脱水剤成分として、Molecular Sieves等の固体脱水剤を使用してもよい。固体脱水剤を用いる場合には、工程（3）を実施する前に固体脱水剤を除去することが好ましい。

#### 【0041】

工程（1）では、第2のアルコールの使用は任意であるが、第2のアルコールを使用する場合には、得られる炭酸ジアルキルの純度を高くするために、有機金属化合物のアルコキシドやアラルキルオキシドと同種の有機基を有するアルコールを用いることが好ましい。このような同種の第2のアルコールの場合、第2のアルコールの量は有機金属化合物の量に対して、化学量論量で1以上10000以下が好ましいが、有機金属化合物とは異なる有機基を有するアルコールを使用する場合や、有機金属化合物が式（2）のもののみである場合には、第2のアルコールの量は有機金属化合物の量に対して、化学量論量で2倍以上1000倍以下が好ましく、より好ましくは10倍以上1000倍以下の範囲である。有機金属化合物とは異なる有機基を有する第2のアルコールを使用すると、非対称炭酸ジアルキルが得られる。

#### 【0042】

工程（3）に引き続き、工程（1）をおこなうばあいには、上記範囲となるように第2のアルコールを添加してもよく、場合によってはアルコールを除去して

実施してもよい。

本発明の工程(2)は、反応液から炭酸ジアルキルを分離する工程である。工程(2)は、公知の分離技術の方法で分離できる。このような分離方法の例としては、溶媒抽出方法や蒸留、濾過、膜分離などである。抽出溶媒は、炭酸ジアルキルと反応しない溶媒、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロメチレン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族、エーテル、アニソール等のエーテルが好ましく使用できる。

#### 【0043】

工程(1)において、メタノール及び／又はエタノールを用いた場合や、アルコールを使用しないでおこなう工程(1)で使用する有機金属化合物がメトキシ基及び／またはエトキシ基からなる場合、生成する炭酸ジアルキルの沸点が100℃以下の、例えば、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルの場合には、反応液から直接、蒸留によって炭酸ジアルキルを分離することができる。蒸留方法は、一般に知られている常圧による蒸留方法、減圧蒸留、加圧蒸留方法が使用できる。蒸留は、温度がマイナス20℃から炭酸ジアルキルの沸点の間で実施でき、好ましくは、マイナス20℃からアルコールの沸点の間である。この際、他の溶媒を加えて蒸留したり、抽出蒸留してもよい。常圧での沸点が100℃を超えるような、更には、より高沸点となる炭素数が6以上の炭酸ジアルキルを蒸留で分離しようとする場合、蒸留中に先に示した式(イ)に従う逆反応が進行し、炭酸ジアルキルの回収率が低くなる場合がある。この場合には、減圧度を高めて蒸留する。

工程(1)の終了後に、未反応の有機金属化合物及び、有機金属化合物の熱分解物を除去して、あるいはそれらを除去しながら工程(2)をおこなってもよい。

#### 【0044】

工程(2)をおこなう際に、水又は水を含んだ溶媒を反応液に加え、白色スラリーとした後に固形分を濾過分離し、その濾液を使用すれば、沸点が100℃を超える炭酸ジアルキルも蒸留分離することができる。水はいかなる水であってもよいが、好ましくは蒸留水及び脱イオン水である。

工程（２）において、水を加える際の温度は、添加する水が反応液中で固化しないような温度（例えば、マイナス 20℃）から 100℃の範囲である。工程（１）終了後、好ましくは 10 から 80℃に温度を調節してもよい。炭酸ジアルキルが加水分解する場合は、その量をきわめて少なくするためには 10 から 50℃がより好ましい。水のみを用いてもよいが、水と溶媒を用いる場合は、炭酸ジアルキルと反応しない溶媒を用いる。工程（１）で使用したアルコールに水を溶解して使用すると、溶媒の分離が容易になる。

#### 【0045】

蒸留方法は、一般に知られている常圧による蒸留方法、減圧蒸留、加圧蒸留方法が使用できる。蒸留は、温度がマイナス 20℃から炭酸ジアルキル及び／又はアルコールの沸点の間で実施でき、好ましくは 50℃から炭酸ジアルキル及び／又はアルコールの沸点の間である。この際、他の溶媒を加えて蒸留したり、抽出蒸留してもよい。

工程（１）終了後の反応液に、水及び／又は抽出溶媒を加えた後に、分液して油層部分の炭酸ジアルキルを分離してもよい。

#### 【0046】

工程（３）は、有機金属化合物を合成する工程である。この工程は本発明者らによる PCT/JP02/13809 に記載の方法が使用できる。工程（２）で炭酸ジアルキルを分離後の残った系（残留液）の化合物は、金属を含む成分となるが、透明な液体、場合によっては固体であるが、いずれの場合も工程（３）で有機金属化合物を合成できる。

工程（３）は、工程（２）で炭酸ジアルキルを分離した後に、残った主に金属を含む成分を含有する残留液とアルコールと反応させて、その際に発生する水を蒸留等の方法によって除去することにより、工程（１）で用いる有機金属化合物を合成、必要により回収する工程である。

#### 【0047】

工程（３）で使用する第 1 のアルコールの例としては、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を有するアルキルアルコール、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルコール、直鎖状または分岐状の炭素

数 2 ～ 12 のアルケニル基を有するアルケニルアルコール、及び無置換または置換された炭素数 6 ～ 19 のアリール及び、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 14 のアルキルと炭素数 5 ～ 14 のシクロアルキルよりなる群から選ばれるアルキルからなる炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基を有するアラルキルアルコールなどが挙げられる。これらのアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、i s o-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール（各異性体）、ヘキサノール（各異性体）、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナノール（各異性体）、デカノール（各異性体）、ウンデカノール（各異性体）、ヘキセノール（各異性体）、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノール等の炭素数 1 から 12 の脂肪族アルコールや炭素数 5 から 12 の脂環式アルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等のアラルキルアルコールが挙げられる。多価アルコールも使用できる。多価アルコールの例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、シクロヘキサジオール、シクロペンタンジオール等の炭素数 1 から 12 の脂肪族多価アルコールや炭素数 5 から 12 の脂環式多価アルコール等、ベンゼンジメタノール等のアラルキルアルコール等が挙げられる。

#### 【0048】

これらアルキルアルコール、シクロアルキルアルコール、アルケニルアルコール、アラルキルアルコールの各々が水よりも沸点が高いアルコールが、工程（3）で有機金属化合物の再生の際に、容易に蒸留などの方法で水を留去できるために好ましい。使用するアルコールがアルキルアルコールの場合は、n-ブチルアルコール、i s o-ブチルアルコール及び直鎖状または分岐状の炭素数 5 ～ 12 のアルキル基を有するアルキルアルコールが好ましく、アルケニルアルコールの場合は直鎖状または分岐状の炭素数 4 ～ 12 のアルケニル基を有するアルキルアルコールであることが好ましい。

#### 【0049】

好ましいアルコールの具体例としては、i s o-ブタノール、ペンタノール（各異性体）、ヘキサノール（各異性体）、2-エチル-1-ヘキサノール、ノナ

ノール（各異性体）、デカノール（各異性体）、ウンデカノール（各異性体）、ドデカノール（各異性体）、ヘキセノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキセノールなどである。

#### 【0050】

これらのアルコールを使用する際に、必要に応じて、精製、濃度調整のために蒸留操作等をおこなうことがある。そのための好ましい化合物は、常圧における沸点が300℃以下のアルコールである。

多価アルコールを工程（3）で使用した場合に得られる金属アルコキシド、又は金属アラルキルオキシドの構造は、式（1）または式（2）で表される金属化合物の架橋体であっても、本発明に使用することができる。

工程（3）で使用されるアルコールの量は、工程（1）で使用した金属化合物中の金属原子の量に対して、好ましくは化学量論量の1～10000倍の範囲、より好ましくは2～100倍である。

工程（3）の反応は、アルコールの種類によって異なるが、室温（20℃）から300℃の範囲で実施できる。

#### 【0051】

工程（3）で用いる脱水方法としては、一般的に用いられる公知の脱水方法を任意に用いることができる。Molecular Sievesのような固体脱水剤を充填した脱水塔によって除去してもよく、蒸留や膜分離によって除去してもよいが、短時間で大量に有機金属化合物を得ようとすれば、固体脱水剤の再生は煩雑であることから、蒸留によって脱水する方法が好ましい。蒸留方法は、公知の方法が使用できる。例えば常圧による蒸留方法、減圧蒸留、加圧蒸留、薄膜蒸留、抽出蒸留方法が使用できる。蒸留は、温度がマイナス20℃から工程（3）で用いるアルコールの沸点の間で実施でき、好ましくは50℃から第1のアルコールの沸点の間である。この際、他の成分を加えてもよい。水の沸点よりも高い沸点を持つ第1アルコールを使用した場合には、加熱蒸留することによって水を留去することができる。膜分離の方法を使用する場合は、パーペーパーレーション（浸透気化膜法）による方法が効率よく水を除去できるため好ましい。

## 【0052】

蒸留によって工程（3）の脱水をおこなう場合には、アルコールの沸点以下で、水が蒸気圧をもつ範囲であれば、どのような温度であってもよいが、反応を速く完結させる場合には、水とアルコールの共沸温度で実施することが好ましく、水とアルコールが共沸混合物を生成しない場合には蒸気温度が水の沸点で実施することが好ましい。

また、アルコールが水と共沸混合物を生成しない場合であっても、水と共沸する溶媒を加えて、共沸蒸留によって水を除去することができ、この方法は、低温で水を留去できることから好ましい。このような溶媒の例としては、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アニソール、1, 4-ジオキサン、クロロホルム等の、一般に水と共沸混合物を生成するような飽和及び不飽和炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素等が使用できる。

## 【0053】

共沸蒸留後の共沸混合物からの水の分離を考えれば、水の溶解度の低い飽和及び不飽和炭化水素を溶媒として使用することが好ましい。このような溶媒を使用する場合には、共沸によって水を充分除去できる量以上を使うことが必要である。蒸留塔等を用いて共沸蒸留をおこなう場合には、共沸混合物を蒸留塔で分離して、溶媒を反応系内に戻せるので、比較的少量の溶媒溶媒量でよいので好ましい方法である。

## 【0054】

工程（3）における反応によって、化学式（1）、（2）から選ばれた少なくとも1種の有機金属化合物を得ることができる。

反応からの水の生成が殆どなくなれば、工程（3）を終了することができる。水の除去量によって、繰り返しおこなう工程（1）で得られる炭酸ジアルキルの収量が決まるために、なるべく多くの水を除去しておくことが好ましい。

通常、除去しうる水の量は、化学式（1）で表される金属アルコキシド、金属アラルキルオキシドのみが生成したとして求めた理論量の0.01から1倍の範囲内である。

## 【0055】

工程（３）の終了後、必要に応じて、過剰量のアルコールを除去してもよい。繰返しおこなう工程（１）で得られる炭酸ジアルキルの純度を考えれば、除去することが好ましい。繰返しおこなう工程（１）で、工程（３）と同じアルコールを使用する場合には、除去しなくてもよいし、工程（１）の実施時に不足分を追加してもよい。また、必要であれば有機金属化合物を回収して工程（１）で使用しても良い。

#### 【0056】

過剰量のアルコールの除去は、得られる金属アルコキシド、又は金属アラルキルオキシドが固体の場合には、濾過によって濾液として除くことができるが、金属アルコキシド、又は金属アラルキルオキシドが液体の場合は減圧蒸留による除去、窒素等の不活性ガスを送り込んで蒸気圧分のアルコールの除去をおこなうことができる。この際、十分に乾燥させた不活性ガスを使用しなければ、得られた金属アルコキシド、又は金属アラルキルオキシドが、金属酸化物とアルコールに加水分解し、繰返しおこなう工程（１）で得られる炭酸ジアルキルの収量が極めて低くなる。

工程（３）の終了後の反応液を工程（１）に戻す際は、冷却してもよく、加熱した後に戻してもよい。この工程を連続的に実施しても、バッチ式に実施してもよい。また、その際に必要であれば有機金属化合物を追添することも可能である。

#### 【0057】

本発明の工程（４）で使用される芳香族ヒドロキシ化合物は、特に制限はない。本発明で使用される芳香族ヒドロキシ化合物とは、下記一般式（３）で表されるものであり、芳香族基に直接ヒドロキシル基が結合しているものであれば、どのようなものであってもよい。



（式中、Arは炭素数5～30の芳香族基を表す。）

#### 【0058】

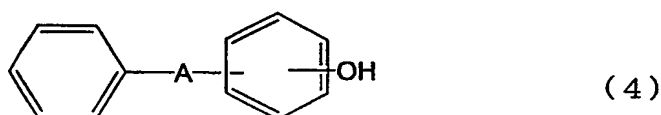
このようなArを有する芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール（各異性体）、キシレノール（各異性体）、トリメチルフェノー



ル（各異性体）、テトラメチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（各異性体）、プロピルフェノール（各異性体）、ブチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、メチルエチルフェノール（各異性体）、メチルプロピルフェノール（各異性体）、ジプロピルフェノール（各異性体）、メチルブチルフェノール（各異性体）、ペンチルフェノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、シクロヘキシルフェノール（各異性体）等の各種アルキルフェノール類；メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等の各種アルコキシフェノール類；一般式（4）で表される各種置換フェノール類が挙げられる。

【0059】

【化8】

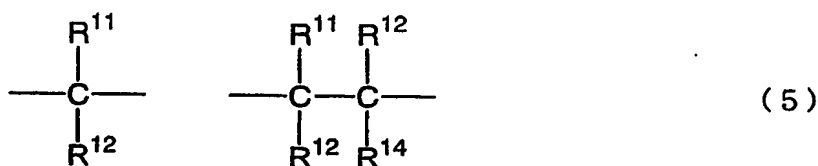


【0060】

（式中：Aは単なる結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 等の2価の基、下記式（5）に示されるアルキレン基もしくは置換アルキレン基、または下記式（6）に示されるシクロアルキレン基を表し、また、芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。）

【0061】

【化9】



【0062】

（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ の各々は独立に水素原子、低級アルキル基、

シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい。)

【0063】

【化10】



【0064】

(式中、kは3～11の整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。)

【0065】

また、このような芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、ナフトール（各異性体）及び各種置換ナフトール類；ヒドロキシピリジン（各異性体）、ヒドロシクマリン（各異性体）、ヒドロシキノリン（各異性体）等のヘテロ芳香族ヒドロキシ化合物類等も挙げられる。

これらの芳香族ヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、Arが炭素数6から10の芳香族基からなる芳香族ヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。

目的とする芳香族炭酸エステルによって選択される。炭酸ジフェニル製造の際にはフェノールを、炭酸ジクレジルの製造の際にはクレゾールを、炭酸ジナフチルの製造の際にはナフトールといったように、所望の芳香族炭酸エステルに応じて選択することができる。芳香族ヒドロキシ化合物は、置換基としてアルキル基、ハロゲン類などを有してもよく、ヒドロキシピリジンなどのような複素環化合物であってもよい。

【0066】

本発明の工程(4)は、工程(2)で分離した主に炭酸ジアルキルを含む成分と芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、芳香族炭酸エステルを得る工程である。炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物から炭酸アルキルアリール、及び炭酸ジアリールを得る方法は、これまで多くの提案があり、本発明においても、

これら技術は好ましく適用できる。

工程（４）の反応は、炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物のエステル交換に基づく平衡反応であって、反応を有利に進めようとするれば、エステル交換反応で脱離生成するアルコールを抜き出しながら反応させることが好ましく、この場合には、工程（４）で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の沸点が、工程（２）で得られる炭酸ジアルキルを構成するアルキルアルコールの沸点よりも高いことが好ましい。特に、工程（１）から工程（３）の工程を一回以上繰り返して連続して実施する場合には、アルキルアルコールの沸点は芳香族ヒドロキシ化合物より低いことが好ましく、その沸点差は好ましくは 2℃、分離の容易さを考えれば、10℃あることが更に好ましい。

#### 【0067】

工程（４）で用いられる炭酸ジアルキルの例としては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル（各異性体）、炭酸ジアリル、炭酸ジブテニル（各異性体）、炭酸ジブチル（各異性体）、炭酸ジペンチル（各異性体）、炭酸ジヘキシル（各異性体）、炭酸ジヘプチル（各異性体）、炭酸ジオクチル（各異性体）、炭酸ジノニル（各異性体）、炭酸ジデシル（各異性体）、炭酸ジシクロペンチル、炭酸ジシクロヘキシル、炭酸ジシクロヘプチル、炭酸ジベンジル、炭酸ジフェネチル（各異性体）、炭酸ジ（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸ジ（クロロベンジル）（各異性体）、炭酸ジ（メトキシベンジル）（各異性体）、炭酸ジ（メトキシメチル）、炭酸ジ（メトキシエチル）（各異性体）、炭酸ジ（クロロエチル）（各異性体）、炭酸ジ（ジアノエチル）（各異性体）、炭酸メチルエチル、炭酸メチルプロピル（各異性体）、炭酸メチルブチル（各異性体）、炭酸エチルプロピル（各異性体）、炭酸エチルブチル（各異性体）、炭酸ジベンジル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等が用いられる。使用する炭酸ジアルキルは 1 種類であってもよいし、混合物であってもよい。

#### 【0068】

これらの炭酸ジアルキルの中で、本発明において好ましく用いられるのは、炭酸ジアルキルを構成するアルコールが、水よりも沸点の高いアルコールであって

、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール及び直鎖状または分岐状の炭素数5～12のアルキル基を有するアルキルアルコール、直鎖状または分岐状の炭素数4～12のアルケニル基を有するアルケニルアルコール、シクロアルキルアルコール、アラルキルアルコールが好ましく用いられる。工程(4)でおこなう反応を有利に進めるために、工程(4)の反応で生成するアルコールを除去することを考慮すれば、工程(4)で使用する芳香族ヒドロキシ化合物よりも沸点の低いアルコールが更に好ましい。即ち、水より沸点が高く、芳香族ヒドロキシ化合物よりも沸点の低いアルコールから構成させる炭酸ジアルキルが好ましい。

#### 【0069】

また、工程(1)で第2のアルコールを用いる場合も、同様である。このような好ましいアルコールの例としては、*n*-ブチルアルコール、*i*s*o*-ブチルアルコール、ペンタノール(各異性体)、ヘキサノール(各異性体)、ヘプタノール(各異性体)、オクタノール(各異性体)、ノニルアルコール(各異性体)、デシルアルコール(各異性体)、ドデシルアルコール(各異性体)、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキルアルコールがあげられる。さらに工程(3)を蒸留脱水する場合及び工程(4)で生成するアルコールを蒸留で抜き出しながら反応させる場合には、炭素数5以上8以下の直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキルアルコールが更に好ましい。

#### 【0070】

このような最適な組み合わせとしては、第1のアルコール、第2のアルコール、化学式(1)及び化学式(2)で表される金属-炭素-酸素結合を有する有機金属化合物のアルコキシ基に相当するアルコール、炭酸ジアルキルの構成アルコールが、ペンタノール(各異性体)、ヘキサノール(各異性体)、ヘプタノール(各異性体)の群から選ばれるアルコールであり、芳香族ヒドロキシ化合物が、フェノール、クレゾールから選ばれる芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

#### 【0071】

工程(4)で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の量は、工程(2)で分離され

、工程（４）で使用する炭酸ジアルキルの量に対して、モル比で 0.1 倍以上 10000 倍以下の範囲で使用できる。工程（４）の反応は、主に平衡反応であるから、芳香族ヒドロキシ化合物の量が多い方が有利であるが、使用量が増えれば反応器は大きくなり、後の生成物の分離にも大きな蒸留塔等が必要とされるため、炭酸ジアルキルに対して 1 倍以上 1000 倍の範囲が好ましく、より好ましくは 1 倍以上 100 倍の範囲である。

工程（４）に供給する化合物は、主に炭酸ジアルキル、芳香族ヒドロキシ化合物、必要であれば触媒であるが、反応に特に悪影響を与えない不純物が混入していてもかまわない。

#### 【0072】

これらの供給原料中に、生成物であるアルコール、炭酸アルキルアリール、及び炭酸ジアリール等が含まれていてもよいが、本反応は可逆反応であるため、これらの生成物の濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるため好ましくない場合もある。供給する炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物との量比は、触媒の種類及び量、並びに反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中の該炭酸ジアルキルに対して該芳香族ヒドロキシ化合物はモル比で 0.01 ～ 1000 倍の範囲で供給するのが好ましい。

#### 【0073】

工程（４）の反応時間は、反応条件や反応器の種類や内部構造によっても異なるが、通常 0.001 ～ 50 時間、好ましくは 0.01 ～ 10 時間、より好ましくは 0.05 ～ 5 時間である。反応温度は、反応器内の温度であり、用いる原料化合物である炭酸ジアルキル及び芳香族ヒドロキシ化合物の種類によって異なるが、通常 50 ～ 350℃、好ましくは 100 ～ 280℃の範囲で行われる。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常 10 Pa ～ 20 MPa の範囲で行われる。

#### 【0074】

本発明においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳

香族炭化水素類、ハロゲン変脂肪族炭化水素類、ハロゲン芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。また、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよいし、生成する低沸点副生成物の留去を加速する目的で連続多段蒸留塔の下部より、前記の不活性ガスや反応に不活性な低融点有機化合物をガス状で導入してもよい。

#### 【0075】

工程（４）終了後は、公知の方法で触媒、炭酸ジアルキル、芳香族ヒドロキシ化合物、アルコールを分離して、芳香族炭酸エステルを得る。

工程（４）実施の際には、触媒を添加してもよい。上記したように、工程（４）は主にエステル交換反応であり、エステル交換によって、炭酸ジアルキルから炭酸アルキルアリールと炭酸ジアリールを得るが、平衡が原系に偏っていることに加えて反応速度が遅いことから、この方法によって芳香族炭酸エステル類を製造する際には、これらを改良するためにいくつかの提案がされており、公知の方法が本発明においても好ましく使用できる。

#### 【0076】

本発明で触媒を用いる場合の触媒の量は、使用する触媒の種類、反応器の種類、炭酸エステル及び芳香族ヒドロキシ化合物の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力等の反応条件の違い等によっても異なるが、供給原料である炭酸ジアルキル及び芳香族ヒドロキシ化合物の合計重量に対する割合で表わして、通常 0.0001～50 重量％で使用される。また固体触媒を使用する場合には、反応器の空塔容積に対して、0.01～75 体積％の触媒量が好ましく用いられる。

#### 【0077】

反応速度を速くするための触媒に関する提案に関するものは、数多くの金属含有触媒が知られている。公知のエステル交換反応触媒が本発明においても使用できる。炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させて炭酸アルキルアリールおよび／または炭酸アルキルアリールと炭酸ジアリールを含んだ混合物を製造する方法では、このような触媒として、例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類〔特開昭 51-105032 号公報、特開昭 56-123948 号公報、特開昭 56-123949 号公報（西独特許公開

公報第2528412号、英国特許第1499530号明細書、米国特許第4182726号明細書) ]、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物〔特開昭54-48733号公報（西独特許公開公報第2736062号）、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）、特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）、特開昭62-277345号公報、特開平1-265063号公報〕、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類（特開昭57-176932号公報）、鉛化合物類（特開昭57-176932号公報）、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類（特開昭57-183745号公報）、チタン酸エステル類〔特開昭58-185536号公報（米国特許第4410464号明細書）〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）〕、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物（特開平1-265064号公報）、酢酸第2鉄（特開昭61-172852号公報）等が提案されている。

#### 【0078】

上記したエステル交換触媒と共に、不均化反応を触媒する触媒を共存させても構わない。このような触媒の例も多く提案されている。このような触媒として、例えば、ルイス酸およびルイス酸を発生しうる遷移金属化合物〔特開昭51-75044号公報（西独特許公開公報第2552907号、米国特許第4045464号明細書）〕、ポリマー性スズ化合物〔特開昭60-169444号公報（米国特許第4554110号明細書）〕、一般式 $R-X(=O)OH$ （式中XはSn及びTiから選択され、Rは1価炭化水素基から選択される。）で表される化合物、〔特開昭60-169445号公報（米国特許第4552704号明細書）〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔特開昭60-173016号公報（米国特許第4609501号明細書）〕、鉛触媒（特開平1-93560号公報）、チタンやジルコニウム化合物（特開平1-265062号公報）、スズ化合物（特開平1-265063号公報）、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物（特開平1-265064号公報）等が提案されている。

#### 【0079】

工程(4)でおこなう反応を、反応方式を工夫することによって平衡をできるだけ生成系側にずらし、芳香族炭酸エステル類の収率を向上させる試みもある。例えば、炭酸ジメチルとフェノールの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤とともに共沸によって留去する方法〔特開昭54-48732号公報(西独特許公開公報第736063号、米国特許第4252737号明細書)、特開昭61-291545号公報〕、副生してくるメタノールをモレキュラーシーブで吸着させて除去する方法〔特開昭58-185536号公報(米国特許第410464号明細書)〕が提案されている。また、反応器の上部に蒸留塔を設けた装置によって、反応で副生してくるアルコール類を反応混合物から留去する方法も知られている〔特開昭56-123948号公報(米国特許第4182726号明細書)の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報(米国特許第4554110号明細書)の実施例、特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)の実施例、特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報の実施例、特開昭62-277345号公報の実施例〕、炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に多段蒸留塔に供給し、該塔内で連続的に反応させ、副生するアルコールを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成した炭酸アルキルアリアルを含む成分を塔下部より抜き出す方法(特開平3-291257号公報)等の提案も好ましく使用できる。これらの方法は、芳香族炭酸エステル類を効率よく、かつ連続的に製造する方法であり、同様な連続的製造方法として、カラム型反応器内で接触エステル交換させる方法(特開平6-41022号公報、特開平6-157424号公報、特開平6-184058号公報)や、複数の反応槽を直列につなぐ方法(特開平6-234707号公報、特開平6-263694号公報)、気泡塔反応器を用いる方法(特開平6-298700号公報)、縦長反応槽を用いる方法(特開平6-345697号公報)等が提案されている。これらの方法で芳香族炭酸エステル類を工業的に製造する場合、長期間安定に運転する方法についても提案されている。特開平6-157410号公報では、炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族炭



酸エステル類を製造する際、反応器内の脂肪族アルコール類の濃度を2重量%以下にするように反応器に繋がった蒸留塔から脂肪族アルコールを抜き出す方法が開示され、安定した連続運転ができる事が記載されている。該公報は、蒸留塔内における触媒析出の問題を生じさせないためのものである。また、特表平9-11049号公報では系内の触媒を含む液状物中において芳香族多価ヒドロキシ化合物およびまたはその残基が触媒の金属成分に対して重量比で2以下に保つことで触媒の析出を防ぎ長期間の安定運転を可能とする方法が開示されている。

#### 【0080】

芳香族炭酸エステルを製造する際に、高沸物質が副生することにも知られている。例えば、特開昭61-172852号公報には炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換して炭酸ジフェニルを製造する際、炭酸ジフェニルと同程度の沸点を持つ不純物を副生し、この不純物が炭酸ジフェニルに混入することにより、最終目的物、例えばポリカーボネートの着色を起こすことが記載されている。該公報には具体的に記載されていないが、炭酸ジアリールと同程度の沸点を持つ不純物として、炭酸ジアリールのフリース転移による異性体であるアリーロキシカルボニル（ヒドロキシ）-アレーンが挙げられる。例えば炭酸ジアリールが炭酸ジフェニルの場合には、アリーロキシカルボニル（ヒドロキシ）-アレーンに対応する化合物としてサリチル酸フェニルが挙げられる。サリチル酸フェニルは炭酸ジフェニルより沸点が4～5℃高い高沸物質である。反応を長時間行くと、上記の高沸物質が次第に系内に蓄積するので、製品である芳香族炭酸エステルに混入する該高沸物質が増加して製品純度が低下してしまう。また、高沸物質が増加するにしたがい反応液の沸点が上昇するので、高沸物質の副生がさらに加速されるなどの問題があるが、例えば、特開平11-92429号公報などの方法によれば、多量の該触媒を必要とせずに純度の高い芳香族炭酸エステルを安定して製造することができる。

#### 【0081】

本発明で使用される炭酸エステル交換触媒とは、前記反応式(7)～(8)の反応を促進するエステル交換触媒であり、例えば下記の化合物から選択される。  
<鉛化合物>  $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$ 等の酸化鉛類； $PbS$ 、 $Pb_2S$ 等

の硫化鉛類;  $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$  等の水酸化鉛類;  $Na_2PbO_2$ 、 $K_2PbO_2$ 、 $NaHPbO_2$ 、 $KHPbO_2$  等の亜ナマリ酸塩類;  $Na_2PbO_3$ 、 $Na_2H_2PbO_4$ 、 $K_2PbO_3$ 、 $K_2[Pb(OH)_6]$ 、 $K_4PbO_4$ 、 $Ca_2PbO_4$ 、 $CaPbO_3$  等の鉛酸塩類;  $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類;  $Pb(OCOCH_3)_2$ 、 $Pb(OCOCH_3)_4$ 、 $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$  等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類;  $Bu_4Pb$ 、 $Ph_4Pb$ 、 $Bu_3PbCl$ 、 $Ph_3PbBr$ 、 $Ph_3Pb$  (又は  $Ph_6Pb_2$ )、 $Bu_3PbOH$ 、 $Ph_3PbO$  等の有機鉛化合物類 ( $Bu$  はブチル基、 $Ph$  はフェニル基を示す。);  $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)Pb(OPh)$ 、 $Pb(OPh)_2$  等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類;  $Pb-Na$ 、 $Pb-Ca$ 、 $Pb-Ba$ 、 $Pb-Sn$ 、 $Pb-Sb$  等の鉛の合金類; ホウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物;

## 【0082】

<銅族金属の化合物>  $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI$ 、 $CuI_2$ 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、オレフィン酸銅、 $Bu_2Cu$ 、 $(CH_3O)_2Cu$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgBr$ 、ピクリン酸銀、 $AgC_6H_6ClO_4$ 、 $Ag$  (ブルバレン)  $_3NO_3$ 、 $[AuC \equiv C - C(CH_3)_3]_n$ 、 $[Cu(C_7H_8)Cl]_4$  等の銅族金属の塩及び錯体 ( $acac$  はアセチルアセトンキレート配位子を表す。);

<アルカリ金属の錯体>  $Li(acac)$ 、 $LiN(C_4H_9)_2$  等のアルカリ金属の錯体;

## 【0083】

<亜鉛の錯体>  $Zn(acac)_2$  等の亜鉛の錯体;

<カドミウムの錯体>  $Cd(acac)_2$  等のカドミウムの錯体;

<鉄族金属の化合物>  $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(C_4H_6)(CO)_3$ 、 $Co$  (メシチレン)  $_2(PEt_2Ph)_2$ 、 $CoC_5F_5(CO)_7$ 、 $Ni-\pi-C_5H_5NO$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体;

<ジルコニウム錯体>  $Zr(acac)_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯

体;

<ルイス酸類化合物>  $AlX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$ 、 $SnX_4$  (ここでXはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。)等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物;

【0084】

<有機スズ化合物>  $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $Ph_3SnOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $Ph_3SnOH$ 、 $Bu_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 $Bu_2SnCl_2$ 、 $BuSnO(OH)$ 等の有機スズ化合物;

【0085】

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、アルコール類、芳香族ヒドロキシ化合物類、炭酸アルキルアリール類、炭酸ジアリール類、炭酸ジアルキル類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

これらのエステル交換触媒は、反応条件において反応液への溶解度の高いものであることが好ましい。好ましいエステル交換触媒としては、 $PbO$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OPh)_2$ ;  $TiCl_4$ 、 $Ti(OPh)_4$ ;  $SnCl_4$ 、 $Sn(OPh)_4$ 、 $Bu_2SnO$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ ;  $FeCl_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OPh)_3$ 等、又はこれらをフェノール又は反応液等で処理したもの等が挙げられる。

【0086】

工程(4)は、先に示したように炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物のエステル交換によって芳香族炭酸エステルを得る工程であって、この平衡反応を有利に進めるためには、アルコールを抜き出しながら反応を進める方法が有利な方法である。不均化反応も平衡の制約を受けるため、芳香族炭酸エステルのうち

、炭酸ジアリールを多く得ようとすれば、不均化反応で生成する炭酸ジアルキルと芳香族炭酸エステルの中の一方を系外に抜き出しながら反応させる方法が有利である。本発明においては、生成物のうち、炭酸ジアルキルが芳香族炭酸エステルよりも低沸となるようにそれぞれのアルコキシ基、アリール基を選択して、炭酸ジアルキルを系外に抜き出しながらおこなうことが好ましい。

#### 【0087】

工程(4)には、上記した炭酸エステル交換反応触媒と共に不均化反応を触媒するような触媒を添加してよい。このような触媒として、例えば、ルイス酸およびルイス酸を発生しうる遷移金属化合物〔特開昭51-75044号公報(西独特許公開公報第2552907号、米国特許第4045464号明細書)〕、ポリマー性スズ化合物〔特開昭60-169444号公報(米国特許第4554110号明細書)〕、一般式 $R-X(=O)OH$ (式中XはSn及びTiから選択され、Rは1価炭化水素基から選択される。)で表される化合物、〔特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)〕、ルイス酸とプロトン酸の混合物〔特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)〕、鉛触媒(特開平1-93560号公報)、チタンやジルコニウム化合物(特開平1-265062号公報)、スズ化合物(特開平1-265063号公報)、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物(特開平1-265064号公報)等が提案されている。

#### 【0088】

本発明で使用される不均化反応触媒とは、前記反応式(9)の反応を促進する不均化反応触媒であり、工程(4)で使用する炭酸エステル交換反応触媒と同じものが使用できる。例えば下記の化合物から選択される。

<鉛化合物>  $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$ 等の酸化鉛類； $PbS$ 、 $Pb_2S$ 等の硫化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$ 等の水酸化鉛類； $Na_2PbO_2$ 、 $K_2PbO_2$ 、 $NaHPbO_2$ 、 $KHPbO_2$ 等の亜ナマリ酸塩類； $Na_2PbO_3$ 、 $Na_2H_2PbO_4$ 、 $K_2PbO_3$ 、 $K_2[Pb(OH)_6]$ 、 $K_4PbO_4$ 、 $Ca_2PbO_4$ 、 $CaPbO_3$ 等の鉛酸塩類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $Pb(OCOC$

$\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類； $\text{Bu}_4\text{Pb}$ 、 $\text{Ph}_4\text{Pb}$ 、 $\text{Bu}_3\text{PbCl}$ 、 $\text{Ph}_3\text{PbBr}$ 、 $\text{Ph}_3\text{Pb}$ （又は $\text{Ph}_6\text{Pb}_2$ ）、 $\text{Bu}_3\text{PbOH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{PbO}$ 等の有機鉛化合物類（ $\text{Bu}$ はブチル基、 $\text{Ph}$ はフェニル基を示す。）； $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等のアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類； $\text{Pb}-\text{Na}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sb}$ 等の鉛の合金類；ハウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物；

#### 【0089】

＜銅族金属の化合物＞ $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuI}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレフィン酸銅、 $\text{Bu}_2\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgBr}$ 、ピクリン酸銀、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $\text{Ag}(\text{ブルバレン})_3\text{NO}_3$ 、 $[\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_4$ 等の銅族金属の塩及び錯体（ $\text{acac}$ はアセチルアセトンキレート配位子を表す。）；

＜アルカリ金属の錯体＞ $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 等のアルカリ金属の錯体；

#### 【0090】

＜亜鉛の錯体＞ $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等の亜鉛の錯体；

＜カドミウムの錯体＞ $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 等のカドミウムの錯体；

＜鉄族金属の化合物＞ $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{メシチレン})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、 $\text{Ni}-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体；

＜ジルコニウム錯体＞ $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体；

＜ルイス酸類化合物＞ $\text{AlX}_3$ 、 $\text{TiX}_3$ 、 $\text{TiX}_4$ 、 $\text{VOX}_3$ 、 $\text{VX}_5$ 、 $\text{ZnX}_2$ 、 $\text{FeX}_3$ 、 $\text{SnX}_4$ （ここで $\text{X}$ はハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。）等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物；

## 【0091】

<有機スズ化合物>  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCO}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}$   
 $\text{COCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}$   
 $5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{SnOH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOH}$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 $\text{Bu}_2\text{S}$   
 $\text{nCl}_2$ 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等の有機スズ化合物；

## 【0092】

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、アルコール類、芳香族ヒドロキシ化合物類、炭酸アルキルアリール類、炭酸ジアリール類、炭酸ジアルキル類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

これらのエステル不均化反応触媒は、反応条件において反応液への溶解度の高いものであることが好ましい。好ましいエステル不均化反応触媒としては、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ ； $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ ； $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_4$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnO}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ ； $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OPh})_3$ 等、又はこれらをフェノール又は反応液等で処理したもの等が挙げられる。

## 【0093】

工程(4)終了後は、公知の方法で触媒、芳香族ヒドロキシ化合物、アルコールを分離して、芳香族炭酸エステルを得る。

工程(4)で使用する反応器の形式に特に制限はなく、攪拌槽方式、多段攪拌槽方式、多段蒸留塔を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。これらの反応器はバッチ式、連続式のいずれでも使用できる。平衡を生成系側に効率的にずらすという点で、多段蒸留塔を用いる方法が好ましく、多段蒸留塔を用いた連続法が特に好ましい。多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例え

ば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段-充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。多段蒸留塔を用いて連続法を実施する場合、出発物質と反応物質とを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内において金属含有触媒の存在下に液相または気-液相で両物質間のエステル交換反応を行わせると同時に、製造される芳香族炭酸エステルまたは芳香族炭酸エステル混合物を含む高沸点反応混合物を該蒸留塔の下部から液状で抜き出し、一方生成する副生物を含む低沸点反応混合物を蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出すことにより芳香族炭酸エステル類が製造される。

#### 【0094】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### <分析方法>

##### 1) 金属化合物のNMR分析方法

装置: 日本電子(株)社製 JNM-A400 FTNMR システム

##### (1) $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析サンプル溶液の作成

金属化合物を 0.1 から 0.5 g の範囲で計り取り、重クロロホルムを約 0.9 g 加えて NMR 分析サンプル溶液とする。

##### (2) $^{119}\text{Sn}$ -NMR分析サンプル溶液の作成

反応溶液を 0.1 から 1 g の範囲で計り取り、更に 0.05 g のテトラメチルスズ、約 0.85 g の重クロロホルムを加えてサンプル溶液とする。

#### 【0095】

##### 2) 炭酸エステルのガスクロマトグラフィー分析法

装置: (株) 島津製作所製 GC-2010 システム

(1) 分析サンプル溶液の作成

反応溶液を 0.06 g を計り取り、脱水されたジメチルホルムアミド又はアセトニトリルを約 2.5 ml 加える。さらに内部標準としてジフェニルエーテル約 0.06 g を加えて、ガスクロマトグラフィー分析サンプル溶液とする。

(2) ガスクロマトグラフィー分析条件

カラム: DB-1 (J & W Scientific)

液相: 100% ジメチルポリシロキサン

長さ: 30 m

内径: 0.25 mm

フィルム厚さ: 1  $\mu$ m

カラム温度: 50°C (10°C/min で昇温) 300°C

インジェクション温度: 300°C

検出器温度: 300°C

検出法: FID

(3) 定量分析法

各標準物質の標準サンプルについて分析を実施し作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施する。

【0096】

3) 炭酸ジアルキルの収率計算方法

炭酸ジアルキルの収率は、工程 (1) で使用した金属化合物に含まれる金属原子のモル数を基準にして、そのモル数に対して、得られた炭酸ジアルキルの生成モル% で求めた。

4) 芳香族炭酸エステルの収率計算方法

工程 (4) に供給した原料 (炭酸ジアルキル) のモル数に対して、得られた炭酸アルキルアリール、炭酸ジアリールの生成モル% で求めた。

【0097】

【実施例 1】

(ジブチルスズージ (3-メチルー1-ブトキシド) の合成)



真空コントローラーおよび真空ポンプに接続した冷却管とディーンスターク管を備えた 1 L 4 口フラスコにジブチル酸化スズ (Aldrich 社製) 70.5 g (0.28 mol) 及び 3-メチル-1-ブタノール (Aldrich 社製) 502 g (5.7 mol)、攪拌のための攪拌子を入れた。このフラスコを 140℃ としたオイルバスに浸漬し、攪拌を開始し、徐々に減圧して約 90 kPa とした。この状態で留出物を除去しながら徐々に減圧度を 85 kPa に下げた。反応開始から約 12 時間続けた。その後、徐々に減圧して未反応物を留去し、最終的に減圧度を約 200 Pa として 30 分間かけて未反応のアルコールを留去した。フラスコをオイルバスからあげて、冷却し、窒素で常圧に戻した。粘調な液体 127 g を得た。留去された液体を分析したところ、約 260 mmol の水が留去されていた。得られた粘調な液体を NMR 分析したところ、ジブチルスズ-ジ (3-メチル-1-ブトキシド) と、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジ- (3-メチル-1-ブトキシ) -ジ-スタンオキサンが生成していた。

#### 【0098】

工程 (1) :

200 ml オートクレーブ (東洋高圧社製) に上記で得られた粘調な液体 114 g を入れて蓋をした。オートクレーブ内を窒素置換した後、SUS チューブとバルブを介してオートクレーブに接続された二酸化炭素のボンベの 2 次圧を 5 MPa に設定した後、バルブを開け、オートクレーブへ二酸化炭素導入した。10 分間攪拌し、バルブを閉めた。オートクレーブを攪拌したまま、温度を 120℃ まで昇温した。オートクレーブの内圧が常に約 4 MPa となるように調整しながら、この状態のまま 4 時間反応させた。途中サンプリングした結果、反応 1 時間後に、ジ (3-メチル-1-ブチル) カーボネートが 18% 生成し、4 時間後の収率は 20.4% であった。オートクレーブを放冷したのち、二酸化炭素をパージした。

#### 【0099】

工程 (2) :

工程 (1) 終了後、オートクレーブを室温 (約 20℃) まで冷却したのち、オートクレーブ内に蒸留水約 6 g を加えたのち、30 分攪拌した。攪拌をとめてオ

オートクレーブを開放し、白色スラリーを得た。固形分をろ別し、ろ液を蒸留のための冷却管と真空ポンプおよび真空コントローラー（岡野製作所社製）を備えた 100 ml ナスフラスコに入れ、攪拌のための攪拌子を入れた後、このナスフラスコをオイルバスに浸漬して攪拌を開始した。オイルバス温度を 140℃として、徐々に減圧して、水と 3-メチルー1-ブタノールを留去した後、ジ（3-メチルー1-ブチル）カーボネートを留去して約 11 g ジ（3-メチルー1-ブチル）カーボネートを得た。

【0100】

工程（3）：

真空コントローラーおよび真空ポンプに接続した冷却管とディーンスターク管を備えた 1 L 4 口フラスコに上記工程（2）で得られた白色固体及び 3-メチルー1-ブタノール（Aldrich社製）502 g（5.7 mol）、攪拌のための攪拌子を入れた。このフラスコを 140℃としたオイルバスに浸漬し、攪拌を開始し、徐々に減圧して約 90 KPa とした。この状態で留出物を除去しながら徐々に減圧度を 85 KPa に下げた。反応開始から約 12 時間続けた。その後、徐々に減圧して未反応物を留去し、最終的に減圧度を約 200 Pa として 30 分間かけて未反応のアルコールを留去した。フラスコをオイルバスからあげて、冷却し、窒素で常圧に戻した。粘調な液体 112 g を得た。得られた粘調な液体を NMR 分析したところ、ジブチルスズジ（3-メチルー1-ブトキシド）と、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ（3-メチルー1-ブトキシ）-ジースタンオキサンが生成していた。

（触媒の調整）

フェノール 40 g と一酸化鉛 8 g を 180℃で 10 時間加熱し、生成する水をフェノールと共に留去することにより触媒 A を調整した。

【0101】

工程（4）：

100 ml オートクレーブ（東洋高圧社製）に上記工程（2）で得られたジ（3-メチルー1-ブチル）カーボネート約 11 g と予め蒸留精製したフェノール（Aldrich社製）49 g および、触媒 A は、オートクレーブ内の内容物に

対して鉛濃度が0.4重量%となるような量を入れて蓋をした。オートクレーブ内を窒素置換した後、バルブを閉めて攪拌を開始し、オートクレーブの内部液温が230℃まで昇温した。オートクレーブのボトムから窒素を50ml/分で導入を開始して、オートクレーブ内の全圧が100から200KPaの範囲になるように、オートクレーブ上部のバルブを操作して、気体成分を約4時間留去し続けた。4時間後、窒素の導入を止め、オートクレーブを放冷した。内容物を分析したところ、ジ(3-メチルー1-ブチル)カーボネート約28mmol、3-メチルー1-ブチル(フェニル)カーボネート約21mmol、ジフェニルカーボネート約2.6mmolを得ていた。反応液を真空コントローラーおよび真空ポンプに接続した冷却管とディーンスターク管を備えた100ml3つ口フラスコにうつし、攪拌のための攪拌子を入れた。このフラスコを150℃としたオイルバスに浸漬し、攪拌を開始し、徐々に減圧して約100KPaとした。この状態で未反応のフェノールとジ(3-メチルー1-ブチル)カーボネートを留去し、主に3-メチルー1-ブチル(フェニル)カーボネートとジフェニルカーボネートからなる反応液を得た。

#### 【0102】

繰り返しおこなう工程(1)：

200mlオートクレーブ(東洋高圧社製)に上記工程(3)で得られた粘調な液体110gを入れて蓋をした。オートクレーブ内を窒素置換した後、SUSチューブとバルブを介してオートクレーブに接続された二酸化炭素のボンベの2次圧を5MPaに設定した後、バルブを開け、オートクレーブへ二酸化炭素導入した。10分間攪拌し、バルブを閉めた。オートクレーブを攪拌したまま、温度を120℃まで昇温した。オートクレーブの内圧が常に約4MPaとなるように調整しながら、この状態のまま4時間反応させた。途中サンプリングした結果、反応1時間後に、ジ(3-メチルー1-ブチル)カーボネートが17%生成し、4時間後の収率は21%であった。オートクレーブを放冷したのち、二酸化炭素をパージした。

#### 【0103】

#### 【発明の効果】

本発明により、毒性の低い二酸化炭素をカルボニルソースとして用い、実質的に二酸化炭素と芳香族ヒドロキシ化合物とから併産物を発生させず芳香族炭酸エステルを製造することができ、産業上に大いに有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機金属化合物、芳香族ヒドロキシ化合物及び二酸化炭素を用いて、芳香族炭酸エステルを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 有機金属化合物を二酸化炭素とアルコールとを反応させて炭酸エステルを製造する工程と、(2) 炭酸エステルを分離する工程と、(3) 有機金属化合物を再生する工程、(4) 芳香族炭酸エステルを製造する工程、を有する芳香族炭酸エステルの製造方法。

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-185078  
【承継人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
【物件名】 商業登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号  
【物件名】 承継証明書 1  
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2003-185078

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2003-185078

ページ: 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社